КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

Том XLVII 1985 № 4

УДК 543.545 : 541.182

ИОНОФОРЕЗ КОЛЛОИДОВ

Шилов В. Н., Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.

Методом термодинамики неравновесных процессов получены выражения для ионофоретических подвижностей, дан качественный анализ влияния поляризации двойного электрического слоя на скорость ионофореза. Указано, что ионофорез под действием коионов (коионофорез) в отличие от электрофореза и диффузиофореза никогда не осложнен поляризацией двойного слоя и в системах с тонким двойным слоем скорость коионофореза не зависит от геометрии системы, и наблюдения коионофореза позволяют получать количественную информацию о ζ-потенциале. Обсуждаются возможности экспериментального наблюдения этого нового электрокинетического явления, его возможная роль в движении частиц вблизи поверхности ионообменных мембран или электродов.

Что такое ионофорез. Хорошо известно, что коллоидные частицы приходят в движение под действием внешнего электрического поля (электрофорез) и внешнего перепада концентрации электролита в растворе (диффузиофорез) [1]. В растворах электролитов приложение внешнего электрического поля всегда порождает электрический ток, т. е. потоки катионов и анионов, направленные навстречу друг другу; приложение внешнего перепада концентрации порождает диффузионный поток, т. е. потоки катионов и анионов, совпадающие по направлению. Естественно предположить, что потоки катионов и анионов и сами по себе могут приводить в движение коллоидную частицу (движение частиц под действием потока катионов будем называть катионофорезом, под действием потока анионов — анионофорезом; обобщающий термин для этих явлений — ионофорез), а наблюдаемые на опыте электрофорез и диффузиофорез являются суммарными проявлениями ионофореза. Данная работа посвящена обсуждению этой идеи.

На первый взгляд, утверждения «скорость электрофореза есть разность скоростей катионо- и анионофореза» и «скорость диффузиофореза есть сумма скоростей катионо- и анионофореза» представляются просто ненужным усложнением терминологии; но при практических измерениях очень часто оказывается, что при электрофорезе нельзя избавиться от «паразитного» макроскопического градиента концентрации, а при диффузиофорезе — от «паразитного» макроскопического электрического поля. Таким образом, нередко частица движется под одновременным воздействием и электрического, и концентрационного полей (такие явления во всей их совокупности называют электродиффузиофорезом [2]), и выражение «скорость электродиффузиофореза равна сумме скоростей электрофореза и диффузиофореза» уже не имеет никаких преимуществ перед выражением «скорость электродиффузиофореза равна сумме скоростей катионо- и анионофореза». Изучение ионофореза позволяет не только глубже понять взаимосвязь различных электрокинетических явлений, но и упростить объяснение ряда качественных закономерностей.

Феноменологическая теория ионофореза. Чтобы придать количественную форму соображениям о суммировании скоростей, воспользуемся термодинамикой неравновесных процессов. Рассмотрим объем, содержащий много дисперсных частиц, но малый по сравнению с размерами облака частиц в целом. Рассматривая такой объем как элементарный источник энтропии, выделим, следуя [1], такие потоки и сопряженные

им силы

потоки	силы (градиенты величин)
объема I_v; электрического заряда I_E; электролита I_c; катионов I^+; анионов I^-	давление P; электрический потенциал φ; химический потенциал электролита μ_c; химический потенциал катионов μ^+; химический потенциал анионов μ^-

Среди этих величин из четырех последних пар потоков и сил только две независимы; в их качестве можно выбрать любые две пары, так как

$$I_E = F(I^+ - I^-)$$
$$I_c = \frac{1}{2}(I^+ + I^-) \tag{1}$$
$$\mu^\pm = \mu_c/2 \pm F\varphi$$

где F — постоянная Фарадея (валентности ионов для простоты примем равными единице).

Если в качестве независимых потоков выбрать I_E и I_c, то система феноменологических уравнений переноса будет иметь вид

$$\begin{gathered} I_v = -L_{11}\nabla P - L_{12}\nabla\varphi - L_{13}\nabla\mu_c \\ I_E = -L_{21}\nabla P - L_{22}\nabla\varphi - L_{23}\nabla\mu_c \\ I_c = -L_{31}\nabla P - L_{32}\nabla\varphi - L_{33}\nabla\mu_c \\ L_{12} = L_{21};\ L_{13} = L_{31};\ L_{23} = L_{32} \end{gathered} \tag{2}$$

Она характеризуется шестью независимыми кинетическими коэффициентами (КК). В терминах системы уравнений (2) электрофорез определяется как относительная скорость движения частиц и жидкости, измеренная в условиях отсутствия внешних сил, действующих на частицы ($\nabla P = 0$), и отсутствия макроскопического перепада концентрации ($\nabla\mu_c = 0$)

$$L_{12} = -\left.\frac{I_v}{\nabla\varphi}\right|_{\substack{\nabla P=0 \\ \nabla\mu_c=0}} \tag{3}$$

диффузиофорез аналогично определяется соотношением

$$L_{13} = -\left.\frac{I_v}{\nabla\mu_c}\right|_{\substack{\nabla P=0 \\ \nabla\varphi=0}} \tag{4}$$

Чтобы найти скорость электродиффузиофореза, пользуясь системой уравнений (2), необходимо записать первое из этих уравнений при отсутствии градиента давления

$$I_v = -L_{12}\nabla\varphi - L_{13}\nabla\mu_c \tag{5}$$

Как видим, для расчета необходимо знать электрофоретическую подвижность L_{12} и диффузиофоретическую подвижность L_{13}.

Выберем теперь в качестве независимых потоки I^+ и I^-

$$\begin{gathered} I_v = -\mathscr{L}_{11}\nabla P - \mathscr{L}_{12}\nabla\mu^+ - \mathscr{L}_{13}\nabla\mu^- \\ I^+ = -\mathscr{L}_{21}\nabla P - \mathscr{L}_{22}\nabla\mu^+ - \mathscr{L}_{23}\nabla\mu^- \\ I^- = -\mathscr{L}_{31}\nabla P - \mathscr{L}_{32}\nabla\mu^+ - \mathscr{L}_{33}\nabla\mu^- \\ \mathscr{L}_{12} = \mathscr{L}_{21};\ \mathscr{L}_{13} = \mathscr{L}_{31};\ \mathscr{L}_{23} = \mathscr{L}_{32}. \end{gathered} \tag{6}$$

Система уравнений (6) тоже характеризуется шестью независимыми КК и, следовательно, несет ту же информацию о свойствах дисперсной си-

стемы, что и уравнения (2). В терминах системы уравнений (6) катионофорез определяется как скорость движения частиц под действием градиента химического потенциала катионов при дополнительных условиях отсутствия градиентов давления и химического потенциала анионов

$$\mathcal{L}_{12} = -\left.\frac{I_v}{\nabla\mu^+}\right|_{\substack{\nabla P=0\\ \nabla\mu^-=0}} \tag{7}$$

анионофорез — аналогично соотношением

$$\mathcal{L}_{13} = -\left.\frac{I_v}{\nabla\mu^-}\right|_{\substack{\nabla P=0\\ \nabla\mu^+=0}} \tag{8}$$

Аналогом уравнения (5) является уравнение

$$I_v = -\mathcal{L}_{12}\nabla\mu^+ - \mathcal{L}_{13}\nabla\mu^- \tag{9}$$

в соответствии с которым для расчета скорости электродиффузиофореза тоже необходимо знать две величины: катионофоретическую подвижность $\mathcal{L}_{12}$ и анионофоретическую подвижность $\mathcal{L}_{13}$.

Поскольку обе матрицы кинетических коэффициентов описывают одни и те же явления, между элементами их существуют определенные соотношения, из которых нас в первую очередь интересуют соотношения между форетическими подвижностями L_{12}, L_{13} и $\mathcal{L}_{12}$, $\mathcal{L}_{13}$. Чтобы получить эти соотношения, подставим в уравнение (9) выражения для $\mu^\pm$ (1)

$$\begin{aligned} I_v &= -\mathcal{L}_{12}(\nabla\mu_c/2 + F\nabla\varphi) - \mathcal{L}_{13}(\nabla\mu_c/2 - F\nabla\varphi) = \\ &= -F(\mathcal{L}_{12} - \mathcal{L}_{13})\nabla\varphi - (\mathcal{L}_{12} + \mathcal{L}_{13})/2\nabla\mu_c \end{aligned} \tag{10}$$

Сопоставляя выражения (5) и (10), мы получаем, что

$$\begin{aligned} L_{12} &= F(\mathcal{L}_{12} - \mathcal{L}_{13}) \\ L_{13} &= \frac{\mathcal{L}_{12} + \mathcal{L}_{13}}{2} \end{aligned} \tag{11}$$

Обратные соотношения имеют вид

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{12} &= (2L_{13} + L_{12}/F)/2 \\ \mathcal{L}_{13} &= (2L_{13} - L_{12}/F)/2 \end{aligned} \tag{12}$$

Таким образом, пары величин (L_{12}, L_{13}) и ($\mathcal{L}_{12}$, $\mathcal{L}_{13}$) несут одинаковую информацию о свойствах дисперсной системы. Формулы (11), (12) являются количественным выражением равноправия традиционного и «ионофоретического» объяснения электрокинетических явлений. Однако равноправие это является пока чисто термодинамическим, макроскопическим, и не затрагивает детальную картину явлений, возникающих в двойном электрическом слое под действием внешних полей. Для получения этой детальной картины необходимо построить кинетическую теорию ионофореза, основанную на той же системе уравнений, что и теория электрофореза (уравнения Стокса для течения жидкости, уравнения электродиффузии и Пуассона — Больцмана). Разработка этой теории послужит темой отдельного сообщения, а пока мы воспользуемся известными формулами для электро- и диффузиофоретической подвижностей [1]

$$\begin{aligned} L_{12} &= \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta} \\ L_{13} &= -\frac{\varepsilon RT}{2\pi\eta F^2}\ln\operatorname{ch}(\tilde{\zeta}/4);\quad \tilde{\zeta} = \frac{F\zeta}{RT} \end{aligned} \tag{13}$$

которые, как показано в [1], справедливы для тонкого неполяризованного двойного слоя. Подставив (13) в (12), мы получаем, что

$$\mathscr{L}_{12} = -\frac{\varepsilon RT}{2\pi\eta F^2}\ln\left[\frac{1+\exp(-\tilde{\zeta}/2)}{2}\right]$$
$$\mathscr{L}_{13} = -\frac{\varepsilon RT}{2\pi\eta F^2}\ln\left[\frac{1+\exp(\tilde{\zeta}/2)}{2}\right] \qquad (14)$$

Поскольку формулы (13) описывают форез частицы произвольной формы, то этим же свойством независимости от геометрии обладают и формулы (14). Дополнительное доказательство этого свойства может быть получено в рамках кинетической теории ионофореза.

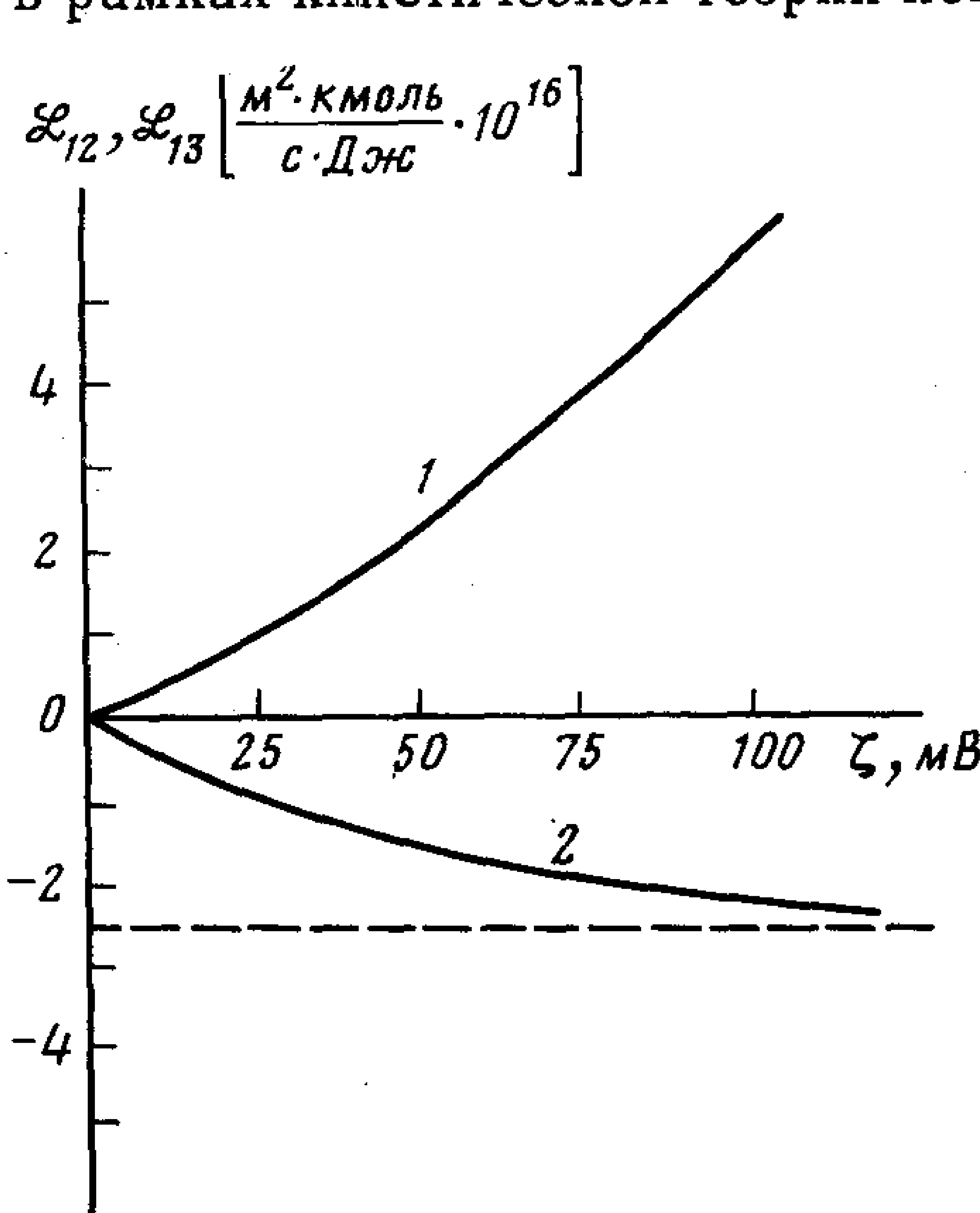


Рис. 1. Зависимость ионофоретических подвижностей от потенциала поверхности частиц в отсутствие поляризации тонкого двойного слоя. *1* — противоионофоретическая подвижность; *2*— коионофоретическая подвижность

Ионофоретические подвижности, выражаемые формулами (14), поразному зависят от ζ-потенциала: для противоионов подвижность растет с ростом электрокинетического потенциала, для коионов — достигает максимального значения, равного для воды $2{,}616 \cdot 10^{-9}$ см^2·моль/Дж··с или $2{,}616 \cdot 10^{-16}$ м^2·кмоль/Дж·с (рис. 1).

Влияние поляризации двойного слоя (ДС) на ионофорез. Изучение электрокинетических явлений, в частности количественное определение ζ-потенциала по данным микроэлектрофореза, затруднено из-за поляризации двойного слоя. В условиях, когда она существенна, формулы (13) модифицируются, причем не только в количественном отношении, но и в качественном: они теряют замечательное свойство формул (13) — геометрическую независимость. Поэтому конкретный вид поправок, вносимых поляризацией, может быть найден только для частиц идеализированной формы, например сферических.

Поляризация двойного слоя влияет на форез двояким образом: во-первых, при высокой поверхностной проводимости частиц электрическое поле уже не обтекает частицу, а втягивается в поверхностный слой с высокой электропроводностью. При этом нарушается подобие электрического и гидродинамического полей, которое составляло центральный результат теории электрофореза Смолуховского и приводило к геометрической независимости скорости электрофореза. Во-вторых, поверхностная проводимость, обусловленная двойным электрическим слоем, носит униполярный характер: в отличие от объемной электропроводности она целиком обусловлена противоионами, находящимися в ДС. Поэтому числа переноса испытывают скачок на границе двойной слой — объем-

ный раствор, и при протекании электрического тока через эту границу вокруг нее развивается область, где концентрация электролита изменяется и текут диффузионные потоки — возникает концентрационная поляризация ДС. Поскольку при этом на двойной слой действуют и электрическое поле, и градиент концентрации, то изменяются условия скольжения в нем и меняется скорость фореза.

Как видим, оба проявления поляризации связаны с тем, что в двойном слое много противоионов. Рассмотрим теперь, как будет происходить поляризация ДС, если вдали от частицы течет поток только катионов или только анионов. Если на частицу действует поток противоионов, то поляризация проявится в наибольшей степени, поскольку поток противоионов втягивается в область ДС, где проводимость всецело обусловлена ими. Поэтому противоионофорез будет в высокой степени чувствителен к поляризации — более чувствителен, чем электрофорез и диффузиофорез. Если же на частицу действует поток коионов, то ситуация совершенно иная: недостаток коионов в пределах ДС, приводящий к снижению проводимости ДС по коионам от объемной практически до нуля, никак не скажется на распределении потока коионов за пределами ДС — они по-прежнему будут обтекать частицу. Следовательно, подобие между полем потока коионов и полем скорости жидкости (существование этого подобия вытекает из кинетической теории ионофореза; косвенным свидетельством этого является геометрическая инвариантность формул (14)) существует не только для слабозаряженных, но и для сильнозаряженных частиц, при произвольных значениях критерия поляризации Rel. А отсюда в свою очередь следует, что скорость коионофореза всегда выражается формулами (14) — для любых значений ζ-потенциалов и частиц любой формы. Единственным условием применимости формул (14) для коионофоретической подвижности является условие тонкости ДС по сравнению с характерным размером частицы. Поэтому изучение коионофореза позволяет получать количественную информацию о ζ-потенциале даже тогда, когда все другие электрокинетические явления осложнены поляризацией ДС. Можно сказать, что коионофорез менее всех электрокинетических явлений чувствителен к поляризации ДС.

Ионофорез и ионоосмос. Если мы применим систему уравнений (6) для описания свойств закрепленной суспензии (т. е. такой, частицы которой не могут двигаться относительно стенок измерительной ячейки), то аналогично переходу электрофорез — электроосмос, диффузиофорез — капиллярный осмос ионофорез в такой системе перейдет в ионоосмос, т. е. движение жидкости под действием градиента химического потенциала данного иона. Подобно тому как для скорости электроосмоса на основании теории Смолуховского получена формула

$$\left.\frac{I_v}{I_E}\right|_{\substack{\nabla P=0\\ \Delta\mu_c=0}} = -\frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta K} \qquad (15)$$

где K — электропроводность раствора, находящегося в равновесии с дисперсной системой, для коионоосмоса может быть получена формула

$$\left.\frac{I_v}{I_\text{к}}\right|_{\substack{\nabla P=0\\ \nabla\mu_\text{п}=0}} = +\frac{\varepsilon RT}{2\pi\eta D_\text{к} C_0}\ln\left[\frac{1+\exp(-\tilde{\zeta}/2)}{2}\right] \qquad (16)$$

где $D_\text{к}$ — коэффициент диффузии коиона. Формула (15) описывает электроосмос в дисперсии с произвольной геометрией и слабополяризованным двойным слоем; формула (16), как можно заключить из результатов предыдущего параграфа и аналогии с формулой Смолуховского,

описывает коионоосмос в дисперсии с произвольной геометрией и произвольной степенью поляризации ДС (при условии его тонкости). Поэтому на основании формулы (16) можно количественно определять ζ-потенциал концентрированной суспензии частиц или пористого тела независимо от величины поверхностной проводимости системы.

Возможности экспериментального наблюдения ионофореза. Теоретическое предсказание существования ионофореза в данной работе основывается на термодинамике неравновесных процессов. Как уже упоминалось выше, ионофорез может быть вычислен и на основании традиционной физико-химической модели диффузного двойного слоя. Поэтому обнаружение ионофореза будет свидетельствовать о благополучии основ теории электрокинетических явлений. После обнаружения ионофореза как реального электрокинетического явления можно будет поставить задачу об изучении строения двойного электрического слоя при помощи ионофореза.

Для наблюдения ионофореза необходимо одновременное выполнение двух условий:

1. В измерительной ячейке должен существовать поток ионов только одного знака, в соответствии с требованиями формул (7), (8)

$$\nabla\mu^{\pm}=\text{const}$$
$$\nabla\mu^{\mp}=0 \tag{17}$$

2. В измерительной ячейке должны быть малы конвективные потоки ионов, в соответствии с требованием

$$\text{Pe}=\frac{I_1 h}{D^{\pm}}\ll 1 \tag{18}$$

где h — толщина измерительной ячейки (т. е. ее размер в направлении изменения концентрации), I_1 — конвективный поток.

Будем далее различать ситуации естественного и искусственного ионофореза. Естественный ионофорез происходит там, где условия (17), (18) выполняются без специальных мер; искусственный ионофорез предполагает специальное создание и поддержание условий (17), (18), контроль их выполнения — словом, специальную постановку эксперимента.

Естественный ионофорез происходит при попадании дисперсной частицы в диффузионный слой у поверхности ионообменной мембраны или электрода, в электрохимической реакции на котором участвует только один ион. Во всяком диффузионном слое число Пекле мало и конвективный перенос ионов не играет роли; кроме того, поскольку ток через поверхность мембраны (электрода) переносится ионами только одного сорта, то в пределах диффузионного слоя отличны от нуля поток и градиент химического потенциала только этого иона; для прочих ионов потоки отсутствуют и соответствующие градиенты химических потенциалов равны нулю. Поэтому ионофорез происходит при модифицировании ионообменных мембран частицами дисперсного ионита или полиэлектролитами, при оседании коллоидных частиц, содержащихся в опресняемой воде, на мембраны электродиализаторов, при формировании электрофоретических покрытий и осадков и т. д. Анализ условий проведения этих процессов с точки зрения соотношений (17), (18) позволит выявить ситуации, когда транспорт частиц в диффузионном слое определяется ионофорезом, и внести при необходимости поправки в наши представления о механизме соответствующих процессов.

Искусственный ионофорез может наблюдаться в ячейке (рис. 2), две грани которой образованы одинаковыми ионообменными мембранами *1*, причем во внешних камерах *2*, в которых находятся электроды *3*, концентрация и состав электролита поддерживаются неизменными, или же

в ячейке с двумя одинаковыми электродами, обратимыми к одному из ионов в системе (например, два хлорсеребряных электрода в растворе KCl при низких плотностях тока: один электрод поставляет ионы Cl^- в раствор, другой их поглощает; ясно, что поток ионов K^+ в этом случае отсутствует). Дальнейший анализ в равной степени применим к двум способам. В обоих случаях искусственно создаются условия для того, чтобы диффузионный слой занял весь объем ячейки. В отличие от электрофореза, скорость которого можно повышать за счет роста поля, скорость ионофореза и диффузиофореза ограничена. Оценим эту величину.

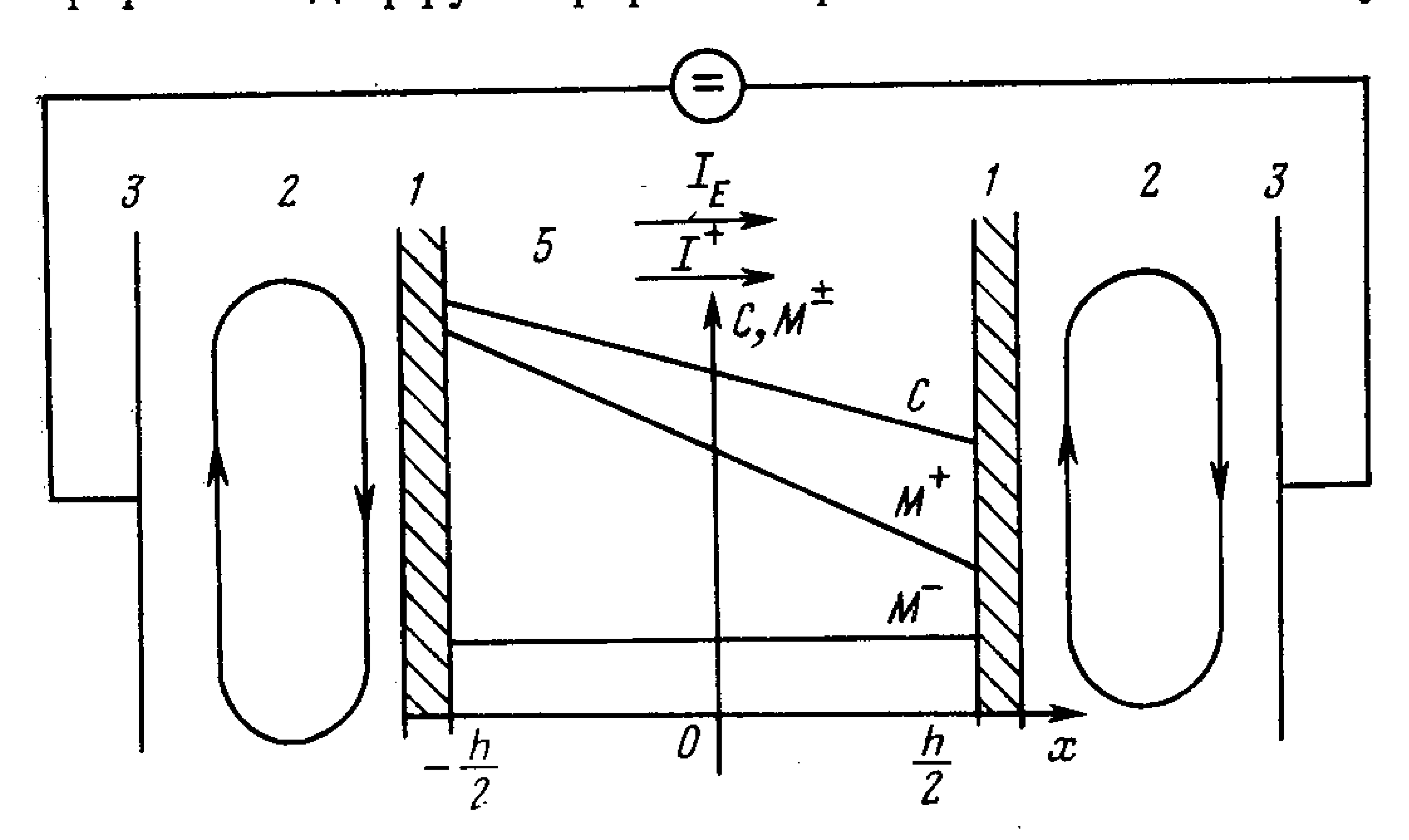


Рис. 2. Эскиз ячейки для микроскопического наблюдения ионофореза; объяснение в тексте

При пропускании через ячейку тока внутри нее установится следующий профиль концентрации

$$C(x) = C_0 \mp \frac{I_E x}{2FD^\pm} \qquad (19)$$

(знаки выбираются в соответствии с типом мембран: верхний — для катионитной, нижний — для анионитной). При максимально возможной плотности тока концентрация у одной из мембран станет равной нулю; эта плотность тока равна

$$|I_E| = \frac{4FD^\pm C_0}{h} \qquad (20)$$

откуда следует, что максимальный градиент химического потенциала не может превышать величины

$$|\nabla\mu^\pm| \leqslant \frac{4RT}{h} = \frac{9{,}7 \cdot 10^3}{h} \text{ [Дж/моль}\cdot\text{м]} \qquad (21)$$

(в последнем равенстве h выражено в метрах). Этот градиент по своей способности двигать частицы эквивалентен электрическому полю с напряженностью не свыше

$$|\nabla\varphi_{\text{экв}}| \leqslant \frac{4RT}{Fh} \approx \frac{0{,}1}{h} \text{ [В/м]} \qquad (22)$$

При расстоянии между мембранами $h=1$ см эквивалентное электрическое поле не может превышать 0,1 В/см, при $h=1$ мм — 1 В/см, в то время как при микроэлектрофорезе применяют поля 10—20 В/см и выше. Это ограничение, затрудняющее микроскопическое наблюдение ионофореза и диффузиофореза, является принципиальным и не может быть устранено. Важно отметить, что несмотря на нелинейность профиля потенциала и концентрации при плотностях тока, близких к пределу (20), градиент химического потенциала ионов остается постоянным

поперек всей ячейки и скорость ионофореза в разных точках ячейки может быть разной только за счет зависимости ионофоретической подвижности от концентрации. Если в ячейке создано эквивалентное поле 1 В/см, то при максимальной (приведенной выше) коионофоретической подвижности скорость коионофореза составит ~1,4 мкм/с. Наблюдать движение с такой малой скоростью возможно только в условиях максимального подавления естественной конвекции в ячейке. Радикальным средством для этого является введение поддерживающей среды, или носителя, как это обычно делается при зональном электрофорезе [1]. Таким образом, методические затруднения с наблюдением искусственного ионофореза не являются непреодолимыми и осуществление таких экспериментов расширило бы наши представления о кинетических свойствах двойного слоя.

О термине «ионофорез». Слово «ионофорез» можно перевести двояким образом: «движение ионов» и «движение под действием ионов» — по аналогии с содержанием термина «электрофорез»: в применении к коллоидным частицам он означает их движение под действием поля, в применении к ионам является синонимом термина «электромиграция». Ионофорезом называется метод введения лекарственных ионов в организм человека постоянным током через кожу или слизистые оболочки [3, с. 83] — в этом употреблении «ионофорез» означает движение ионов и равнозначен электрофорезу и электромиграции. Поэтому нам представляется возможным придать второй смысл и термину «ионофорез», поскольку двузначность термина «электрофорез» не приводит к затруднениям.

Кроме этого, термин «ионофорез коллоидов» имеет и некоторый физический смысл: он подчеркивает, что причиной движения коллоидных частиц является движение ионов. Если в системе возникают перепады химических потенциалов ионов, то последние приходят в движение (происходит ионофорез); если при этом на пути ионов встречается коллоидная частица, то они и ее могут привести в движение (ионофорез коллоидов).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Духин С. С., Дерягин Б. В.* Электрофорез. М.: Наука, 1976. 322 с.
2. *Малкин Э. С., Духин А. С.* Коллоид. журн., 1982, т. 44, № 2, с. 254.
3. *Цыгир Е. Н., Макеева К. В., Фридрихсберг Д. А.* В сб.: Электроповерхностные явления в дисперсных системах. М.: Наука, 1972. с. 83.

Институт коллоидной химии
и химии воды АН СССР
Киев

Поступила в редакцию
19.I.1984

IONOPHORESIS OF COLLOIDS

Shilov V. N., Zharkikh N. I., Borkovskaya Yu. B.

Summary

The method of thermodynamics of nonequilibrium processes was applied to derive expressions for the ionophoretic mobilities; the influence of polarization of the double electric layer on the ionophoresis rate was qualitatively analyzed. It has been indicated that the ionophoresis under the effect of coions (coionophoresis), in distinction from the electrophoresis and diffusiophoresis, is not complicated by the polarization of the double electric layer, and in systems having a thin double layer the coionophoresis rate does not depend on the geometry of the system. Examination of the coionophoresis enables one to obtain the quantitive information of the ζ-potential. Discussed are the possibilities of the experimental investigation of this new electrokinetic phenomenon, its possible role in the motion of particles close to the surface of ion-exchange membranes or electrodes.